

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08231688 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 09 . 96**

(51) Int. Cl

C08G 63/08
C08G 63/08

(21) Application number: **07034823**

(22) Date of filing: **23 . 02 . 95**

(71) Applicant: **SHIMADZU CORP**

(72) Inventor: **OBARA HITOMI**
SAWA SEIJI
ITO MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF POLYLACTIC ACID

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the discoloration and decomposition by using lactide as the main raw material and performing the steps of melt polymerization, pellet forming, solid-phase polymerization at a temperature below the melting point of the pellets, and sublimation of an unreacted monomer.

CONSTITUTION: In the first step, lactide is subjected to melt polymerization at 100-190°C in the presence of 1-500ppm catalyst to give a polylactic acid with an

average molecular weight of 5 to 200,000, a lactide content of 2-20wt.% and a viscosity of 1,000-20,000P. In the second step, the polylactic acid is taken out of the reactor, cooled and formed into pellets. In the third step, the pellets are subjected to solid-phase polymerization at a temperature of 80-175°C, i.e., below the melting point of the pellet, for 6-90hr. In the fourth step, an unreacted monomer is removed by sublimation at a temperature 2-40°C lower than the melting point, 90-98°C, of lactide in a vacuum, an inert gas or dry air to give high-molecular-weight pellets.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231688

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 63/08

識別記号 庁内整理番号
NLX
NL T

F I
C 0 8 G 63/08

技術表示箇所
NLX
NL T

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-34823

(22) 出願日 平成7年(1995)2月23日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 小原 仁実

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 澤 誠治

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 伊藤 正博

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

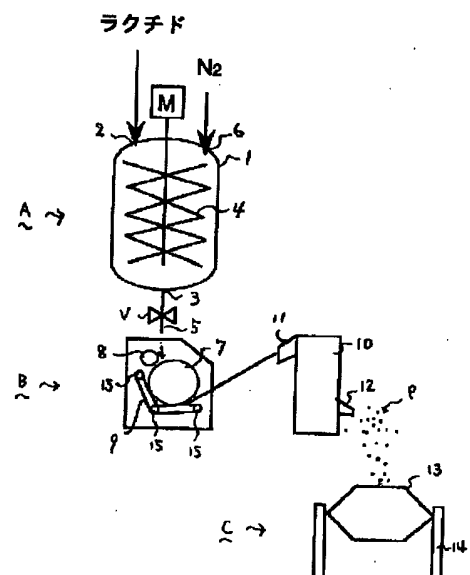
(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸の製造法

(57) 【要約】

【目的】 固相重合の際残っていた未反応のモノマーを除去する工程をも付加した高分子量のポリ乳酸を製造する方法を提供する。

【構成】 先ず、L-ラクチド及び触媒を、反応タンク1に入れ第1工程の重合を行う。一定時間経過して第1工程の重合反応が進めば、バルブVを開け、ノズル5からドラム7とプレッシャーロール8の間に重合物（ポリ乳酸）を供給して冷却する。冷却された重合物はシート状になって成型部10に入り、ペレットに成形された後、反応タンク13に入る。反応タンク13で第3工程の重合を行い所定時間経過すれば、重合物を反応タンク13に入れたまま減圧して未反応ラクチドを昇華させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ラクチドを主原料とし、熔融重合により固形のポリ乳酸を得る第1工程と、第1工程で重合し成形した固形のポリ乳酸をペレット状に成形する第2工程と、第2工程で得たポリ乳酸ペレットをその融点より低い温度で固相重合をする第3工程と、第3工程の重合で未反応のモノマーを昇華する第4工程とからなるポリ乳酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固形の高分子量ポリ乳酸の製造法に関する。本発明の製造法にて得られたポリ乳酸は高分子量であり、粒状、ペレット状、板状など種々の形態をなす。

【0002】

【従来の技術】ポリ乳酸は生体安全性が高く、しかも分解物である乳酸は生体内で吸収される。このようにポリ乳酸は生体安全性の高い高分子化合物であり、手術用縫合糸、ドラッグデリバリー（徐放性カプセル）、骨折時の補強材など医療用にも用いられ、自然環境下で分解するため分解性プラスチックとしても注目されている。また、一軸、二軸延伸フィルムや繊維、放形成品などとして種々の用途にも用いられている。

【0003】このようなポリ乳酸の製造法には、乳酸を直接脱水縮合して目的物を得る直接法と、乳酸から一旦環状ラクチド（二量体）を合成し、晶析法などにより精製を行い、ついで開環重合を行う方法がある。ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許第4,057,537号明細書：公開欧州特許出願第261,572号明細書：Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985)；及びMakromol. Chem., 187, 1611-1628(1986)のような化学文献で様々に記載されている。また、特公昭56-14688号公報には2分子の環状ジエステルを中間体とし、これをオクチル酸錫、ラウリルアルコールを触媒として重合し、ポリ乳酸を製造することが開示されている。このようにして得られたポリ乳酸は、成形加工の工程における取り扱い性を容易にするため、あらかじめ米粒大から豆粒程度の大きさの球状、立方体、円柱状、破碎状等のペレット状の製品とされる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、分子量10万～50万の高分子量のポリ乳酸の融点は175～200℃と高く、従来このようなポリ乳酸の最終重合物を熔融状態で反応器から取り出し、これを融点以上に加熱すると、ポリ乳酸の分解や着色を生じた。さらにこの様な温度においては、多量のラクチドがポリマー中に発生した。また、ラクチドや分解物はポリマーのガラス転移点温度および、熔融粘度を低下させ、成形加工性、熱安定性をいっちらしく劣下させていた。これらはこの様な温度においてはポリマーとラクチドの平衡がラクチド

側に傾くためと思われる。

【0005】そこで、本件出願人は、かかる課題を解決するため、ポリ乳酸の重合において、最終生成物を得る前に融点より低い温度で第1段の熔融重合を行い、ポリ乳酸をペレット状に成型し、それをさらに第2段の固相重合で最終重合物とする方法を提案している（特願平6-22165号）。

【0006】本発明は、更に改良を加え、固相重合の際残っていた未反応のモノマーを除去する工程をも付加した高分子量のポリ乳酸を製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題について鋭意研究を行った結果、ポリ乳酸の重合過程において未だ反応せずに残存するモノマーを昇華することにより、ポリ乳酸の物性を改善することを見出だし、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ラクチドを主原料とし、熔融重合により固形のポリ乳酸を得る第1工程と、第1工程で重合し成形した固形のポリ乳酸をペレット状に成形する第2工程と、第2工程で得たポリ乳酸ペレットをその融点より低い温度で固相重合をする第3工程と、第3工程の重合で未反応のモノマーを昇華する第4工程とからなるポリ乳酸の製造法を提供する。

【0009】本発明のポリ乳酸の製造法では、まず第1工程で分解や着色の伴わない比較的低温で1段目の重合反応を行い、目的の重合度の50～95%のプレポリマーを重合する。1段目の反応温度は100～190℃、好ましくは140～170℃であり、平均分子量5万～20万、ラクチド含量2～20重量%、好ましくは3～7%のポリ乳酸を得る。第1工程で得られるポリ乳酸は粘度が1000～20,000pois、好ましくは3000～7000poisである。ここで、ラクチド含量の%は10/10のDSC測定で得られるクロマトグラムの面積比をいう（以下同様）。

【0010】重合に用いる触媒としては、オクチル酸スズなどのスズ系化合物、テトライソプロピルチタネートなどのチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシドなどのジルコニウム系化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物等、いずれも乳酸の重合に従来公知の触媒が挙げられる。触媒の量としては1～500ppm、好ましくは10～100ppmである。また、添加する触媒量によって、最終ポリマーの分子量を調整することもできる。触媒量が少ないほど反応速度は遅くなるが、分子量は高くなる。また、核剤（タルク、クレー、酸化チタン等）を添加してもよい。

【0011】本方法に使用するラクチドはD-、L-、DL-またはD-、L-の混合物でよく、ラクトン類、例えばβ-プロピオラクトン、δ-バレルラクトン、ε-カプロラクトングリコリド、δ-ブチルラクトンとの

共重合も可能である。またグリセリンなど多価アルコールにより物性をコントロールすることもできる。

【0012】重合反応は触媒の種類によって異なるが、オクチル酸スズを用いる場合、ラクチド重量に対して0.0001~0.1重量%、好ましくは0.05~0.001重量%の触媒を用い、通常5~200時間加熱重合する。反応は窒素など不活性ガス雰囲気中に行うのが好ましい。

【0013】また、第1工程の重合を行う反応器は、原料のラクチドからプレポリマーまで幅広い粘度で重合を行うため、それぞれの粘度に応じ1個以上設ける。例えば全面翼を持った縦型反応器で、パドル翼を持った縦型反応器、ヘリカルリボン翼を持った縦型反応器、エクスクルーダーのような横型反応器と順次流していくようにすることができるが、これに限定されない。反応器からの重合物（ポリ乳酸）の取り出しは、低粘度の場合は窒素などの不活性ガスによる押し出しにより行い、高粘度の場合はギャポンブによる抜き出しにより行う。

【0014】なお、第1工程の重合時に反応が進行し、粘度が上がりがすぎるのを防ぐためラクチドを新たに加えても良い。また、連続的にラクチドを加え、同時に重合物の取り出しを行ってもよい。

【0015】第1工程で得られたポリ乳酸を第2工程でペレットに成形する。成形方法としてはまず、反応器より取り出し冷却する。冷却は水槽などを用いても良いが、ベルトクーラー、またはドラムクーラーなど水に直接接触しない冷却方法が好ましい。冷却に際しては、ポリ乳酸に水分が付着するのを防ぐため、脱湿空気または窒素を導入し、冷却面および気相中に水分が50 ppm以下にしておくのが好ましい。冷却温度は、1段目の重合によりできたポリ乳酸の結晶化温度より低くても高くても良い。成型は、前記ベルトクーラーやドラムクーラーの出口側に例えば、直径2~5mmのダイスよりストランド状に取り出しペレタイザーで切断しチップとするものや、造粒装置によりマブル状とするもの、シール状に取り出し、粉碎するものなどを配置しておくことが考えられるが、これらに限定されない。

【0016】第3工程では、成形されたポリ乳酸ペレットを固相のまま加熱し重合反応を進行させる。この工程はペレットを結晶化させると同時に重合も進行する。結晶化したペレットは固相重合時に結晶化熱を発する事がないので融着しにくい。結晶化の方法としては予熱後さらに温度を上げるのが好ましい。温度はラクチドの融点以上で、かつ第1工程の重合温度より5℃以上、好ましくは10℃以上低く設定するのがよい。したがって、第3工程の反応温度は80~175℃、好ましくは120~140℃である。反応時間は6~90時間、好ましくは20~40時間である。また、反応時間を短縮するため、重合の進行に伴い、反応温度を上昇させてもよい。最終的なポリマーの融点は170~180℃であるか

ら、175℃付近まで昇温できる。なお、この工程は真空または不活性ガス、乾燥空気中などで行ってもよいが、ラクチドは昇華しやすいため未反応ラクチドを少しでも反応させようとするときは、大気圧~10kgf/cm²で行うのがより好ましい。

【0017】第3工程の反応器は、縦型又は横型反応器のいずれでも良い。反応器内では、静置または流動させて加熱する。流動させる場合はコンカルドライヤーや窒素などの不活性ガス雰囲気への吹き上げで行うのが好ましい。

【0018】第4工程では、未反応モノマーを除去するため、昇華させる。ラクチドは昇華しやすい性質であるので、真空または不活性ガス、乾燥空気中で行うことができる。加熱温度はラクチド（融点90~98℃）の融解が始まるより2~40℃低い温度で行うのが好ましい。但し、本発明で言う「昇華」とは、融点以下のポリ乳酸ペレット中からのガス化のことを指し、操作温度はモノマーであるラクチドの融点以上である場合もある。

【0019】本工程については特別な反応器は要らず、第3工程の反応器をそのまま使用し、その温度を調整するだけで良い。本工程で除去されるモノマーは、ラクチド、乳酸オリゴマーなどの未反応物である。除去されたモノマーは、コンデンサーやサイクロンに回収され、再び第1工程へ戻すことができる。また、回収されたオリゴマーはラクチド合成の工程へ戻すことができる。

【0020】

【作用】本発明では、ポリ乳酸の重合に際して残存した未反応モノマーを昇華させて除去する。そのため、ガラス転移点温度が、55℃以上のポリ乳酸ペレットができる。

【0021】

【実施例】本発明の方法を実施する装置の一例を図面に基づいて説明する。図1が製造装置の一例で、図中Aが第1工程を行う反応器、Bが第2工程を行う冷却・成型部、Cが第3工程の重合、第4工程の昇華を行う反応器である。反応器Aは、中空円筒体の反応タンク1からなり、反応タンク1には、原料供給口2及び排出口用の開口3が設けられ、排出口用の開口3には取り出しノズル5が接続されている。ノズル5には、次の冷却・成型部Bに供給するポリ乳酸量を制御するためのバルブVが設けてある。

【0022】反応タンク1内にはヘリカルリボン翼4が収容されており、その駆動源（モータ）Mは、反応タンク1のもう一つの開口側に設置される。また、反応タンク1には、窒素ガス供給配管6が接続され、図示しないガスボンベから配管を介して、タンク1内に窒素ガスが供給される。なお、反応タンク1の周囲には図示しないが、反応タンク1を加熱する加熱機構（熱媒ジャケット）が設けられており、また、反応タンク1内の温度は温度センサ（図示せず）によりモニタされている。

【0023】冷却・成型部Bの冷却部は、前述の取り出しノズル5の下部にドラム7、プレッシャーロール8が配設されて構成されている。ドラム7とプレッシャーロール8の間に第1工程で重合したプレポリマーが流入する。ドラム7とプレッシャーロール8の内部には各々冷却水スプレが内蔵されており、ドラム7、プレッシャーロール8の内面が冷却される。9は耐熱ベルトで、ドラム7とプレッシャーロール8の間に流入したプレポリマーを圧接しながら、成型部10に送る。耐熱ベルト9の回転は図示しない回転機構によりローラ15を回転させて行う。ドラム7も図示しないモータにより回転する。成型部10は入口部11、出口部12と内部に収納されたシートカッターからなり、送られてきたプレポリマー（シート状のもの）を切断し、ペレットPを作製する。

【0024】反応器Cは、中空多角形の反応タンク（6型コンカルドライヤー）13とそれを支持する支持台14とからなり、反応タンク13には、前述のペレットPの受け口が設けられる。なお、反応タンク13の周囲には図示しないが、反応タンク13を加熱する加熱機構が設けられている。また、反応タンク13内の温度は温度センサ（図示せず）によりモニタされている。また、反応タンク13内には、窒素ガスの吹き付け又は真空引きのための開口も設けられている。

【0025】以上の構成で、ポリ乳酸を製造するのは次の様に行う。先ず、L-ラクチド及び触媒を、原料供給口2より反応タンク1に入れる。このときバルブVは閉められている。原料供給口2を閉栓し、窒素ガス供給口6より窒素ガスを供給し、加熱機構（図示せず）及びヘリカルリボン翼4を作用させ重合を行う。このとき、重合温度はモニタされており、一定範囲に制御されている。

【0026】一定時間経過して第1工程の重合反応が進めば、バルブVを開け、ノズル5からドラム7とプレッシャーロール8の間に重合物（ポリ乳酸）を供給する。このときドラム7とプレッシャーロール8は冷却されているので、重合物は冷却される。冷却された重合物はシート状になって成型部10に入る。成型部10でペレットに成形された後、ポリ乳酸は反応タンク13に入る。反応タンク13に入ると、加熱機構（図示せず）を作動させて、窒素ガスを吹き上げながら、第3工程の重合を行う。所定時間経過すれば、重合物を反応タンク13に入れたまま真空ポンプ（図示せず）で減圧にして未反応ラクチドを昇華させる。なお、昇華は真空中で必ずしも行う必要はなく、不活性ガス気流中で行ってもよい。

【0027】本発明の方法を以下の実験により確かめた。

〔実験例1〕

（第1工程）神鋼パンテック製ダブルヘリカルリボン翼を持つ、50LのSUS304製の反応器にラクチド50kgを仕込んだ。160℃に加熱溶解後、オクチル酸

スズ10ppmを添加した。160℃にて120時間加熱後、窒素ボンベ1kgf/cm²の圧をかけ、反応器より取り出した。

【0028】（第2工程）これを三菱化成エンジニアリング製DC-450-08型ドラムクーラーにてシート状に冷却し、三菱化成エンジニアリング製シートカッターで3mm角、厚さ1mmのペレットに成形した。この時のガラス転移温度は52℃、結晶化温度は128℃、融点は163℃、ポリマーの分子量は12万、比率は97.1%であった。

【0029】（第3工程）ペレット20kgを神鋼パンテック製6型コンカルドライヤーに入れ、135℃で65時間、結晶化固相重合を行った。この時容器内は0.2kgf/cm²の陽圧であった。得られたペレットは、ガラス転移温度は57℃、結晶化温度は130℃、融点は166℃、ポリマーの分子量は13万、比率は99.0%であった。

【0030】（第4工程）これをコンカルドライヤーに入れたまま真空ポンプで20時間減圧した。得られたペレットはガラス転移温度は58℃、結晶化温度は131℃、融点は167℃、ポリマーの分子量は13万、比率は99.5%であった。

【0031】〔実験例2〕第1工程から第3工程までは上記実験例と同じ方法で行った。

【0032】（第4工程）窒素ボンベより窒素をコンカルドライヤーに流入させ、蓋を少しゆるめ排出した。135℃で16時間この工程を行った。得られたペレットは、ガラス転移温度は58℃、結晶化温度は131℃、融点は166℃、ポリマーの分子量は13万、比率は99.5%であった。

【0033】〔実験例3〕

（第1工程）神鋼パンテック製ダブルヘリカルリボン翼を持つ、50LのSUS304製の反応器にラクチド30kgを仕込んだ。160℃に加熱溶解後、オクチル酸スズ10ppmを添加した。160℃にて70時間、170℃にて20時間加熱後、窒素ボンベ1kgf/cm²の圧をかけ、反応器より取り出した。

【0034】（第2工程）これを三菱化成エンジニアリング製DC-450-08型ドラムクーラーにてシート状に冷却し、三菱化成エンジニアリング製シートカッターで3mm角、厚さ1mmのペレットに成形した。この時のガラス転移温度は51℃、結晶化温度は125℃、融点は166℃、ポリマーの分子量は13万、比率は91.0%であった。

【0035】（第3工程）ペレット20kgを神鋼パンテック製6型コンカルドライヤーに入れ、80℃で6時間、100℃で40時間、120℃で70時間、結晶化固相重合を行った。この時容器内は0.18kgf/cm²の陽圧であった。得られたペレットは、ガラス転移温度は54℃、結晶化温度は124℃、融点は169

℃、ポリマーの分子量は13万、比率は96.0%であった。

【0036】(第4工程)これをコニカルドライヤーに入れたまま真空ポンプで20時間減圧した。得られたペレットはガラス転移温度は58℃、結晶化温度は128℃、融点は170℃、ポリマーの分子量は13万、比率は99.0%であった。

【0037】なお、実験例1～3の分析条件は下記の通りである。

<GPC測定>

(株)島津製作所製 検出器; RID-6A

ポンプ; LC-9A

カラムオープン; CTO-6A

カラム; Shim-pack GPC-801C, -804C, -806C, -8025C を直列

分析条件 溶媒; クロロフォルム

流速; 1ml/min

サンプル量; 200 μ l (サンプル0.5w/w%をクロロフォ

* ルムに溶かした。)

カラム温度; 40℃

<DSC測定>

(株)島津製作所製 DSC-50

昇温速度; 10℃/min

サンプル量; 6~7mg

【0038】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、着色、分解物のない分子量20万~50万の高分子量のポリ乳酸成形品(ペレット)を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施する装置の概略図

【符号の説明】

A: 第1工程を行う反応器

B: 第2工程を行う冷却・成型部

C: 第3工程の重合、第4工程の昇華を行う反応器

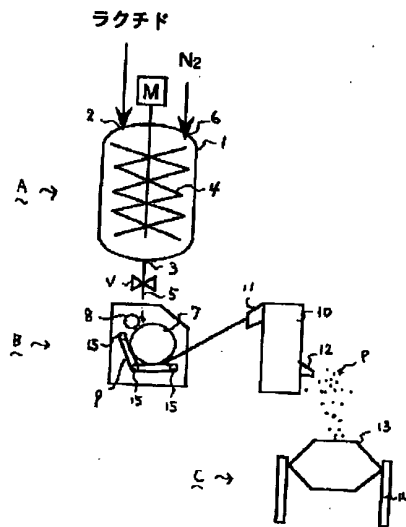
1: 反応タンク

7: ドラム

10: 成型部

13: 反応タンク

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G63/06, D01F6/62 305

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G63/06, D01F6/62 305

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-287735, A (Kanebo, LTD.), 27 October, 1998 (27.10.98), page 2, left column, lines 2 to 10; page 4, left column, lines 6 to 17; page 4, right column, lines 15 to 22 (Family: none)	1-43
A	JP, 8-231688, A (Shimadzu Corporation), 10 September, 1996 (10.09.96), page 2, left column, lines 2 to 8; page 2, left column, lines 16 to 23; page 2, right column, line 36 to page 3, left column, line 2 (Family: none)	1-43

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 September, 2000 (11.09.00)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04000

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C08G63/06, D01F6/62 305

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C08G63/06, D01F6/62 305

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-287735, A (鐘紡株式会社)、 27. 10月. 1998 (27. 10. 98)、第2頁左欄第2行 -第10行、第4頁左欄第6行-第17行、第4頁右欄第15行- 第22行 (ファミリーなし)	1-43
A	JP, 8-231688, A (株式会社島津製作所)、 10. 9月. 1996 (10. 09. 96)、第2頁左欄第2行- 第8行、第2頁左欄第16行-第23行、第2頁右欄第36行-第 3頁左欄第2行 (ファミリーなし)	1-43

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456